Über

Selenopyrine

und deren Pseudoderivate.

Inaugural - Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Duntze
Apotheker
aus Düsseldorf.

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1903.

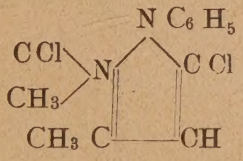
Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Allgemeiner Teil.

Michaelis und Pasternack[1] zeigten, dass man aus dem von ihnen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin dargestellten Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols,[2] kurz Antipyrinchlorid genannt, von der Formel:



wieder zum Antipyrin gelangt, wenn man 10 % alkoholische Natronlauge darauf einwirken lässt. Auf diese Weise werden die zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2\,NaOH = C_{11}H_{12}N_2O + 2\,NaCl + H_2O.$$

Die Zugehörigkeit des Schwefels zur Sauerstoffgruppe legte die Vermutung nahe, dass die beiden

1) Ber. XXXII. 2406.
2) Ber. XXXII. 2398.

Chloratome durch ein Schwefelatom ersetzt werden könnten, eine Vermutung, welche durch die Untersuchungen von Michaelis und Bindewaldt[1] bestätigt wurde. Diese Chemiker zeigten, dass durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Antipyrinchlorid in glatter Reaktion Thiopyrin entsteht nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2\,KSH = C_{11}H_{12}N_2S + 2\,KCl + H_2S;$$

Sie führten die Reaktion in einer Lösung von absolutem Alkohol aus, um zu vermeiden, dass sich das Kaliumsulfhydrat mit Wasser zum Teil zu Kaliumhydroxyd umsetzt und so Antipyrin zurückbildet, welches die Reindarstellung des Thiopyrins erschweren würde.

Das Thiopyrin ist dem Antipyrin sehr ähnlich; es bildet mit einem Molekül Säure Salze, löst sich leicht in Wasser und hat bitteren Geschmack. Michaelis und Stein versuchten, an Stelle des Schwefels das gleichwertige Selen einzuführen, was ihnen nach Überwindung einiger technischer Schwierigkeiten ebenfalls gelang.

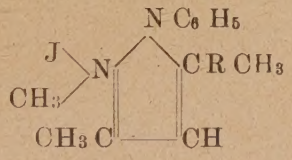
Das Selenopyrin bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 168° und ist im Allgemeinen dem Thiopyrin ähnlich. Es bildet, wie dieses, mit Säuren Salze, die jedoch nicht im krystallisierten Zustande zu erhalten sind. Schweflige Säure ruft in den Lösungen von Thiopyrin und Selenopyrin charakteristische, gelb gefärbte Niederschläge hervor, so dass schweflige Säure als ein Reagens auf beide Körper angesehen werden kann. Diese Reaktion gibt Antipyrin nicht. Anderseits geben beide Körper die Antipyrinreaktion

1) Ber. XXXII. 2873.

mit Eisenchlorid (blutrote Färbung) nicht: dieses Reagens kann also benutzt werden, um eine etwaige Verunreinigung durch Antipyrin nachzuweisen.

Platinchloridlösung fällt in salzsaurer Lösung braun gefärbte Platindoppelsalze. Ferrocyancalium gibt in salzsaurer Lösung weisse, Ferricyankalium grüne Niederschläge.

Jodmethylate werden durch Einwirkung von Jodmethyl auf beide Körper erhalten. Das Jodatom tritt hierbei an das Stickstoffatom in 2-Stellung, während sich die Methylgruppe an das Schwefel- bezw. Selenatom anlagert, sodass diesen Körpern folgende Konstitutionsformel zukommt:

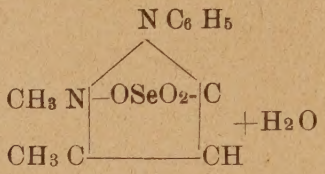


Die Jodmethylate sind in Wasser und Alkohol leicht lösliche Verbindungen.

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf beide Körper bilden sich die entsprechenden Jodäthylate, die ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und ebenso, wie das Jodmethylat zusammengesetzt sind, indem auch hier das Jodatom an den Stickstoff und die Äthylgruppe an das Schwefel- bezw. Selenatom wandert.

Durch Oxydation des Selenopyrins in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit Chlor oder in essig-

saurer Lösung mit Kaliumpermanganat wird ein Trioxyd erhalten, welches ein inneres Salz darstellt:

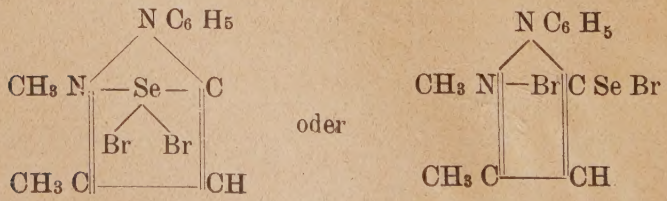


Dieses Oxyd bildet weisse Nadeln und ist löslich in Wasser und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol. Mit starker Salzsäure gekocht, geht dasselbe unter Entwicklung von Chlor in ein Dichlorid des Selenopyrins über. Ein analoges Oxyd des Thiopyrins, welches in weissen, seidenartigen Nadeln mit einem Molekül Wasser krystallisiert, wird durch Oxydation des Thiopyrins in wässeriger Lösung durch Brom oder durch Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Thiopyrinlösung in sehr reinem Zustande erhalten. Der chemische Vorgang ist folgender:

$$C_{11}H_{12}N_2S + 6\,Cl + 4\,H_2O = (C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O) + 6\,HCl.$$

Ferner entsteht das Oxythiopyrin beim Oxydieren von Thiopyrin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Dieser Körper ist ebenfalls in Wasser und Eisessig löslich, schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Toluol.

Das Dibromid des Selenopyrins, welches eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln besitzt:

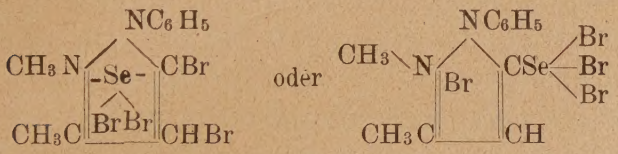


kann nicht durch direkte Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Selenopyrin erhalten werden, indem hierbei ein Tetrabromid ensteht, sondern aus dem Dichlorid, welches, in verdünnter wässeriger Lösung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure geschüttelt, sich zum Dibromid umsetzt oder durch wiederholtes Eindampfen des Tetrabromides mit Wasser. Das Dibromid schmilzt bei 236° C, ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther und Chloroform.

Das soeben erwähnte Tetrabromid bildet sich, wenn man zu Selenopyrin in Chloroformlösung Brom hinzufügt. Es hat die Zusammensetzung:

$$C_{11} H_{12} N_2 SBr_4$$

und seine Konstitution entspricht einer der beiden Formeln:

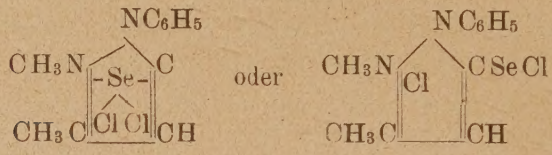


Löst man hingegen Thiopyrin in Chloroform und fügt Brom im Überschuss hinzu, so erhält man sofort das Dibromid des Thiopyrins, welches in Wasser löslich, in Chloroform, Äther und Benzol unlöslich ist.

Die Konstitutionsformel ist analog der des Dibromids des Selenopyrins.

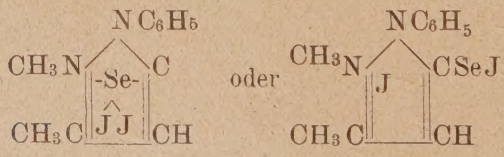
Bei dem Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung des Selenopyrins scheidet sich das Chlorid als fester, pulveriger Niederschlag ab, der

in Wasser leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist. Die Verbindung entspricht einer der beiden Formeln:



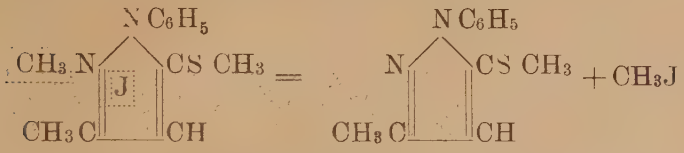
Ebenso bildet sich das Dichlorid des Thiopyrins durch Einleitung von trockenem Chlorgas in seine Chloroformlösung. Dasselbe scheidet sich in goldgelben Nadeln aus und ist in Wasser klar löslich; der Schmelzpunkt ist wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht genau festzustellen. Die Konstitutionsformel ist analog der des Dichlorids des Thiopyrins.

Durch Einwirkung von Jodlösung auf wässerige Selenopyrinlösung wird ein Dijodid erhalten, welches aus Eisessig, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisiert wird. Es ist in Natronlauge löslich, in Alkohol, Chloroform und Äther unlöslich und hat den übrigen Halogenverbindungen entsprechend eine der beiden Formeln:



Professor Michaelis stellte fest, dass man bei der Destillation des Jodmethylates des Thiopyrins im luftverdünnten Raum einen öligen Körper erhält, welcher mit dem Thiopyrin isomer ist und daher Pseudothiopyrin genannt wurde.

Der Vorgang bei dieser Umlagerung ist folgender: Bei der Anlagerung von Jodmethyl an Thiopyrin vereinigt sich, wie schon vorher erwähnt, das Jod mit dem Stickstoff, und die Methylgruppe geht an den Schwefel. Destilliert man nun diesen Körper im luftverdünnten Raum, so spaltet sich das mit dem Stickstoffatom verbundene Jodmethyl ab, und bei nachfolgender Destillation geht 1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol oder, kurz ausgedrückt, Pseudothiopyrin über:



Dieselbe Umlagerung tritt auch ein, wie Moeller nachgewiesen hat, wenn man das Thiopyrin für sich der Destillation unterwirft, indem die CH_3 - Gruppe vom Stickstoff zum Schwefel wandert. Es wurde mir die Aufgabe gestellt, denselben Versuch mit dem Selenopyrin anzustellen. Ich destillierte ebenfalls das Jodmethylat im luftverdünnten Raum, wobei zuerst Jodmethyl abgespalten wurde und dann bei 11 mm Druck und 181 ° C. hellgelb gefärbtes 1-Phenyl-3-methyl-5-selenopyrazol, oder Pseudoselenopyrin von mir genannt, überging, und zwar findet die Abspaltung und Umlagerung nach derselben Gleichung statt, wie sie oben beim Pseudothiopyrin angegeben ist.

Diese Umlagerung tritt auch, wie beim Thiopyrin, bei der Destillation des Selenopyrins für sich ein, indem auch hier das Radikal CH_3 vom Stickstoff zum Selen wandert. Es findet aber eine starke Zersetzung

statt, so dass das braunschwarz gefärbte, sehr unangenehm riechende Öl kein reines Pseudoselenopyrin ergibt.

Bei der Destillation des Jodmethylates des Selenopyrins wurde ein Gemisch von Jodmethyl und Jodäthyl abgespalten, letzteres in kleiner Menge, sodass Äthylpseudoselenopyrin noch ziemlich rein als gelbe Flüssigkeit erhalten wurde. Bei dem Jodisopropylat des Selenopyrins spaltete sich bei der Destillation ein Gemisch von Isopropyljodid und Jodmethyl ab, und es wurde ein Gemisch von Methylpseudoselenopyrin und Propylpseudoselenopyrin erhalten. Die beiden Körper lassen sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen. Zum Beweise dafür, dass ein Gemisch vorlag, lagerte ich an das Destillat Jodmethyl an. Bei der Untersuchung des mehrfach umkrystallisierten Körpers zeigte es sich, dass ein Gemisch von Jodmethylat und Jodisopropylat des Selenopyrins entstanden war. Bei 164° C, dem Schmelzpunkt des Jodisopropylats, fand ein Aufblähen statt, während alles bei 194° C, dem Schmelzpunkt des Jodmethylats, geschmolzen war. Erhitzt man hingegen das Jodisopropylat des Thiopyrins zuerst unter gewöhnlichem Druck vorsichtig,[1] bis die ganze Substanz geschmolzen ist, so geht nach A. Besson anfangs fast nur Jodmethyl, dann, am besten unter vermindertem Druck, reines Isopropylpseudothiopyrin als farbloses Öl über. Auch bei gewöhnlichem Druck kann man diesen Körper ohne nennenswerte Zersetzung destillieren, und zwar geht er dann bei 309°—310° C. über. Auf dieselbe Art gelang es Besson sogar, noch

1) Besson, Inaug.-Diss., Rostock 1903.

ein Isobutylpseudothiopyrin als farbloses Öl durch Destillation des Jodisobutylats des Thiopyrins zu erhalten. Auch dieser Körper lässt sich noch unter gewöhnlichem Druck bei 313°—314° C ohne nennenswerte Zersetzung destillieren. Er bildet ebenfalls ein farbloses Öl. Die höheren Thioalkylderivate der Pyrazole lassen sich also leichter rein erhalten, als die entsprechenden Selenverbindungen.

Die Pseudoverbindungen des Thiopyrins und des Selenopyrins zeigen schwach basische Eigenschaften. Sie bilden mit einigen Säuren Salze, aus denen sie durch Wasser, in welchem sie unlöslich sind, abgeschieden werden.

Vom Pseudoselenopyrin wurden das salzsaure und das salpetersaure Salz dargestellt; letzteres zersetzt sich aber nach kurzer Zeit zu einer braunschwarzen Flüssigkeit. Ferner wurden noch einige Doppelsalze des Pseudoselenopyrins erhalten, die sich Lösungsmitteln gegenüber anders verhielten, wie die entsprechenden Doppelsalze des Thiopyrins.

Das Platindoppelsalz des Pseudoselenopyrins ist in heissem Alkohol löslich, das des Selenopyrins ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Das Quecksilberdoppelsalz des Pseudoselenopyrins ist leicht aus heissem Alkohol umkrystallisierbar, während dasselbe Salz des Selenopyrins darin unlöslich ist. Das Jodmethylat des Selenopyrins ist identisch mit dem des Pseudoselenopyrins.

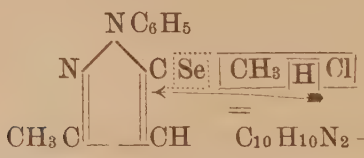
Bei der Einwirkung von Brom auf Pseudoselenopyrin, welches in Chloroform gelöst ist, bildet sich

ein in Wasser unlösliches Dibromid, während das Selenopyrin ein in Wasser lösliches Tetrabromid gibt.

Lässt man auf eine Chloroformlösung des Pseudoselenopyrins Chlor einwirken, so fällt ein gelb gefärbtes Dichlorid aus, welches in allen Lösungsmitteln, bis auf Eisessig, in dem es sich nur spurenweise löst, unlöslich ist.

Bei dem Selenopyrin entsteht bei derselben Operation ein in Wasser leicht, in Alkohol und Eisessig schwer lösliches Dichlorid.

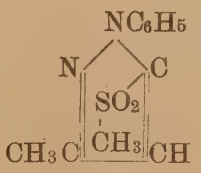
Dass der Formel des Pseudoselenopyrin ein 5-Ring und zwar der Pyrazolring zu Grunde liegt, geht aus der Spaltung mit konzentrierter Salzsäure hervor. Lässt man nämlich auf das Pseudoselenopyrin bei 200° konzentrierte Salzsäure 24 Stunden lang im Einschmelzrohr einwirken, so findet eine vollständige Zersetzung nach folgender Gleichung statt:



$$C_{10}H_{10}N_2 + Se + CH_3Cl$$

Beim Öffnen des Rohres bemerkt man die Gegenwart des Chlormethyls an der entstehenden grün gesäumten Flamme. Das Selen scheidet sich fast quantitativ als elementares Selen ab, bis auf einen kleinen Teil, der in Selenwasserstoff übergeführt wird und sich durch seinen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch bemerkbar macht. Aus dem flüssigen Rückstand scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit Kalilauge ein Öl äus, welches sich als 1 Phenyl-3methyl-pyrazol erwies.

Die Selenverbindungen zeigen nicht mehr dieselbe Reaktionsfähigkeit, wie die Schwefelverbindungen. Beim Pseudothiopyrin wird z. B. durch Einwirkung von festem Kaliumpermanganat auf seine essigsaure Lösung leicht unter Selbsterwärmung ein Sulfon[1] erhalten, von der Formel:



Ferner gelingt es, auf dieselbe Weise Sulfone des Äthyl- und des Propylpseudothiopyrins darzustellen, welche schöne, farblos krystallisierende Körper bilden, die unlöslich in Wasser sind, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

Beim Pseudoselenopyrin scheiterten alle Versuche, ein der Sulfonverbindung entsprechendes Selenon zu erhalten.

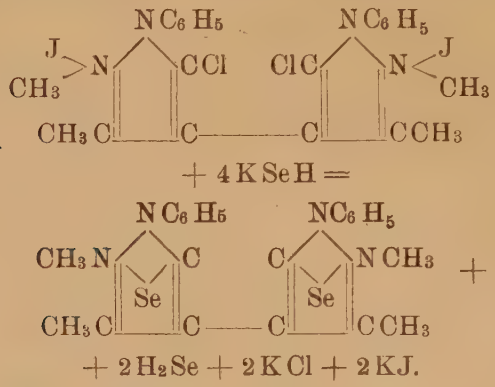
Am Schlusse der Arbeit wird noch ein, dem von Rademacher dargestellten Bisthiopyrin analoges, Bisselenopyrin und dessen Pseudoderivat beschrieben werden.

Das Bisselenopyrin wird erhalten durch Einwirkung von in bekannter Weise dargestelltem Kaliumselenhydrat auf die berechnete Menge des von

---

1) Besson, Inaug-Diss. Rostock 1903.

Rademacher gewonnenen Jodmethylats des Bischlorpyrazols und zwar nach folgender Gleichung:



Das Pseudobisselenopyrin wird auch durch Abspaltung von Jodmethyl aus dem Jodmethylat des Bisselenopyrins erhalten und ist, wie das Pseudobisthiopyrin, ein fester Körper.

Übersicht über die Eigenschaften des Thiopyrins,

	Schmp.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaft.
Thiopyrin	166°	In kaltem Wasser mässig, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Chloroform, verdünnten Säuren, Eisessig, leicht in Benzol und Toluol schwer löslich.	keine Färbung mit Eisenchlorid, gelber Niederschlag m. schwefliger Säure
Salzsaures Salz	128°	in Wasser sehr leicht löslich	
Platindoppelsalz	215°		2 Mol. Krystallwasser
Schwefelsaures Salz	128°	in Wasser sehr leicht löslich	färbt sich an der Luft gelb
Quecksilberdoppelsalz	—	in Wasser unlöslich	
Jodmethylat	192°	leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther	1 Mol. Krystallwasser bildet beim Kochen mit Na OH Merkaptan, Antipyrin und Jodnatrium
Jodäthylat	157°—159°	löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther	
Jodisopropylat	170°—172°	löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther	1 Mol. Krystallwasser
Dibromid	154°	löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Toluol	
Dichlorid	unbestimmt	löslich in Wasser	hygroskopisch
Oxyd	293°	löslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther	weisse, seidenglänz. Nadeln

des Selenopyrins u. einiger analoger Derivate ders.

	Schmp.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaft.
Selenopyrin	168°	leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser Toluol und Benzol. fast unlöslich in Äther	keine Färbung mit Eisenchlorid. gelber Niederschlag m. schwefliger Säure
Salzsaures Salz		nicht erhalten	
Platindoppelsalz	250° unter Zersetzung	unlöslich in allen Lösungsmitteln	
Schwefelsaures Salz		nicht erhalten	
Quecksilberdoppelsalz	240°	unlöslich in Wasser, Alkohol Benzol, Chloroform und Salzsäure	
Jodmethylat	197°	leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther	bildet beim Kochen mit Na OH Selenmerkaptan, Antipyrin u. Jodnatrium
Jodäthylat	152°	löslich in Wasser und Alkohol	
Jodisopropylat	163°—164°	löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther	
Dibromid	236°	löslich in Wasser, schwer in Alkohol. unlöslich in Chloroform und Äther	
Dichlorid	214°	leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig	
Oxyd	168°	löslich in Wasser, Eisessig schwer in Alkohol, unlöslich in Äther	weisse Nadeln

Übersicht über die Eigenschaften des Pseudothiopyrins,

	Schmp. oder Sp.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaft.
Pseudothiopyrin	bei gew. Druck 306°—307° 16 mm = 172° 11 mm = 165°-166°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Salzsäure, unlöslich in Wasser	farblose Flüssigkeit
Salzsaures Salz	103°	löslich in Alkohol, Salzsäure, Chloroform	wird durch Wasser zersetzt
Platindoppelsalz	160°	löslich in heissem Wasser Alkohol, verdünnter Salzsäure Chloroform	2 Mol. Krystallwasser
Salpetersaures Salz	53°—55°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform	wird durch Wasser zersetzt, nach einiger Zeit braun
Jodäthylat	200°	leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther	
Monobromid	52°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser	
Äthylpseudothiopyrin	20 mm 170°—180° gw. Druck 308°—310°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Salzsäure, unlöslich in Wasser	farbloses Öl
Isopropylpseudothiopyrin	gw. Druck 309°—310° 16 mm 176°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser	farbloses Öl

des Pseudoselenopyrins und einiger analoger Derivate derselben.

	Schmp. oder Sp.	Löslichkeitsverhältnisse	Eigenschaft.
Pseudoselenopyrin	11 mm Druck 181°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Salzsäure, unlöslich in Wasser	hellgelbes Öl
Salzsaures Salz		löslich in Alkohol, Salzsäure	wird durch Wasser zersetzt
Platindoppelsalz	147° unter Zersetzung	löslich in heissem Alkohol	ohne Krystallwasser
Salpetersaures Salz		löslich in Alkohol, Äther, Chloroform	wird durch Wasser zersetzt; nach einiger Zeit zersetzt es sich zu einer braunen Flüssigkeit
Jodäthylat	185°	leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther	
Monobromid	146°	löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser	goldgelbe Blättchen
Äthylpseudoselenopyrin	15 mm 182°	löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Salzsäure, unlöslich in Wasser	hellgelbes Öl
Isopropylpseudoselenopyrin		Ein Gemisch von Methyl und Isopropylpseudoselenopyrin, löslich in Alkohol, Salzsäure, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser	gelbes Öl

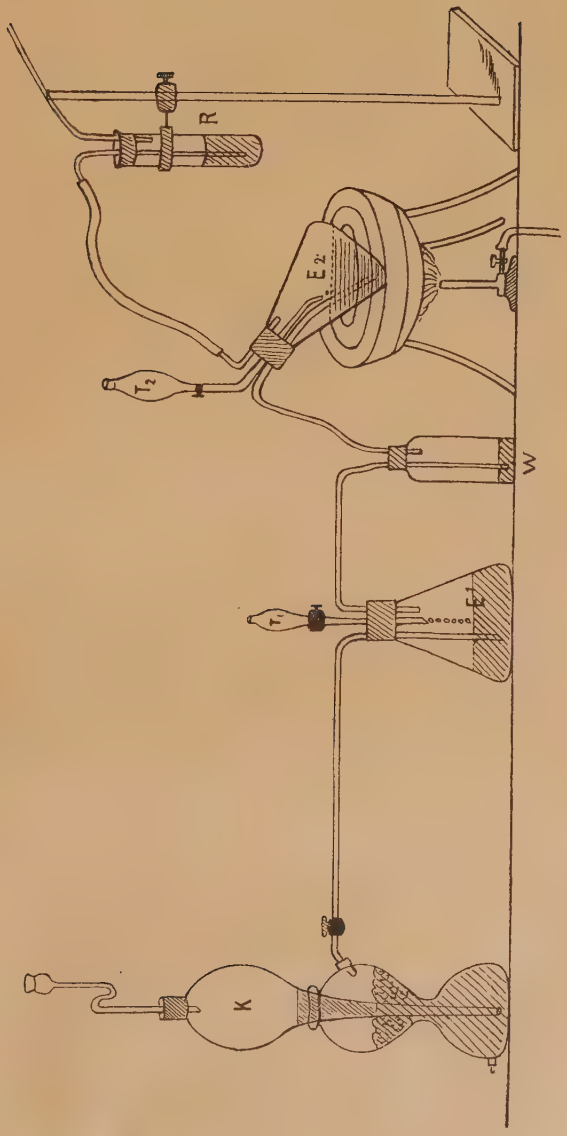
Experimenteller Teil.

Darstellung des Selenopyrins.

Das Selenopyrin wird durch Einwirkung von Kaliumselenhydrat auf Antipyrinchloridlösung erhalten. Da das Kaliumselenhydrat, das durch Einleiten von Selenwasserstoff in Kalilauge gewonnen wird, sehr rasch Zersetzung an der Luft erleidet, so muss die ganze Reaktion in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden, wozu ich den von M. Stein konstruierten Apparat mit einigen Abänderungen anwandte. Derselbe ist in nebenstehender Figur abgebildet.

Das zur Bildung von Selenwasserstoff verwandte Seleneisen wird folgendermassen dargestellt:

Äquivalente Mengen fein gepulvertes Selen und Eisen werden in einem eisernen Tiegel gemischt und, nachdem das Gemisch mit einer dünnen Schicht Eisen bedeckt ist, erwärmt. Sobald der Inhalt erglüht ist, wird der Tiegel geschlossen, um einen Verlust an Selen zu vermeiden. Das erkaltete Seleneisen wird fein gepulvert.


R
E 2
T 2
W
T 1
E 1
K

Der Apparat wird, wie ihn die Abbildung zeigt, zusammengesetzt und folgendermassen beschickt:

In E_1 kommt das zerriebene Seleneisen, welches mit Wasser angeschüttelt wird, um ein Zusammenbacken zu verhindern, in T_1 konzentrierte, reine Salzsäure. E_2 enthält die berechnete Menge Kalilauge, T_2 die wässerige Antipyrinchloridlösung.

Zwischen E_1 und E_2 befindet sich eine Waschflasche mit destilliertem Wasser, um etwa hinübergerissene Salzsäure zu entfernen.

R wird mit derselben Menge Kalilauge beschickt, wie E_2.

Der Apparat wird, nachdem er auf seine Dichtigkeit geprüft ist, mit Wasserstoff gefüllt, sodass sämtliche Luft verdrängt ist; hierauf lässt man aus T_1 die Salzsäure tropfenweise hinzufliessen, wobei sofort die Entwickelung von Selenwasserstoff beginnt. Derselbe gelangt nach Passierung der Waschflasche nach E_2, wo er von der Kalilauge aufgenommen wird. Diese färbt sich hierbei gelb und wird mit zunehmender Aufnahme von Selenwasserstoff dunkler. Ist in E_1 keine Gasentwickelung mehr zu beobachten, so leitet man noch längere Zeit einen stärkeren Wasserstoffstrom durch den Apparat, um auch sicher zu gehen, dass aller Selenwasserstoff aufgenommen ist. Man lässt dann die Antipyrinchloridlösung auf ein Mal hinzulaufen und erwärmt das Wasserbad. Die Lösung beginnt sich zu trüben, und unter lebhafter Selenwasserstoffentwickelung geht die Reaktion nach folgender Gleichung glatt vor sich:

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + 2\,KSeH = C_{11}H_{12}N_2Se + 2\,KCl + H_2Se.$$

Wie aus der Gleichung hervorgeht, wird genau die Hälfte Selenwasserstoff, die zur Bildung des Kaliumselenhydrates nötig war, bei der Reaktion in Freiheit gesetzt. Derselbe wird in die vorgelegte Kalilauge in R geleitet, welche durch denselben genau zur Hälfte gesättigt wird. Bewahrt man diese Lösung unter Wasserstoff auf, so kann dieselbe noch nach mehreren Tagen benützt werden, und man braucht nur noch die Hälfte Seleneisen zur Sättigung.

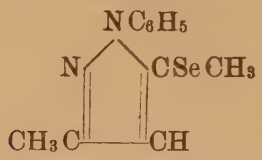
Bei dem Eingiessen der Antipyrinlösung in den Kolben E_2 tritt eine geringe Zersetzung ein, indem sich der Kolbeninhalt rotbraun färbt. Nachdem die Reaktion beendigt ist erwärmt man noch längere Zeit die inzwischen klar gewordene Lösung des Selenopyrins im Wasserstoffstrom, um den bei der Reaktion entstandenen Selenwasserstoff völlig in die vorgelegte Kalilauge überzutreiben, da einerseits etwa zurückbleibender Selenwasserstoff beim Auseinandernehmen des Apparates die Schleimhäute der Nase sowie der Augen aufs heftigste angreift und auch andererseits sonst ein durch ausgeschiedenes Selen schwarz gefärbtes Präparat erhalten wird.

Aus der klaren, wässerigen Lösung wird das ziemlich schwer in Wasser lösliche Selenopyrin nach dem Erkalten in schön hellgelb gefärbten Krystallen erhalten, welche nach einmaligem Umkrystallisieren völlig rein sind. Die Mutterlauge enthält nur noch wenig Selenopyrin, welches durch Eindampfen der Lösung und nachfolgende Krystallisation gewonnen wird.

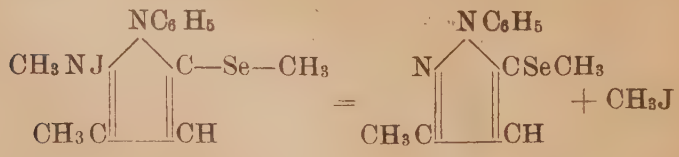
Nach dieser Darstellungsweise wurden aus 50 g Selen über 100 g reines Selenopyrin erhalten.

Pseudoselenopyrin.

1-Phenyl-3-methyl-5-selenomethylpyrazol.



Selenopyrin wird, fein zerrieben, mit etwas Äther angerührt und mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Das so entstandene Jodmethylat ist nach dem Verdunsten des Äthers zur weiteren Verarbeitung rein genug. Das fein gepulverte Präparat wird zur Destillation in einen Kolben gebracht. Bei einem Druck von 11 mm wird zuerst eine Abspaltung von Jodmethyl vorgenommen. Nachdem kein Jodmethyl mehr übergeht, steigt das Thermometer schnell auf 181° C. Bei dieser Temperatur und bei dem angegebenen Druck destilliert hellgelb gefärbtes Pseudoselenopyrin, welches sich durch einen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch bemerkbar macht. Bei der Destillation des Jodmethylates des Selenopyrins im Vakuum spaltet sich Jodmethyl in der Weise ab, dass die CH_3 Gruppe, welche in der 2-Stellung steht, sich mit dem Jod verbindet. Die Abspaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Bei dem Versuche, eine Umlagerung des Selenopyrins im Vakuum hervorzurufen, ging bei 181° unter Zersetzung ein braungelb gefärbtes Öl über, welches einen sehr unangenehmen, intensiven Knoblauchgeruch hatte. Es war bei dieser Darstellung wohl eine Umlagerung eingetreten, aber das erhaltene Destillat eignet sich nicht zur weiteren Verarbeitung, da es durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigt ist.

Die Analyse des nochmals im Vakuum destillierten Pseudoselenopyrins ergab die Reinheit desselben.

0,2424 g Substanz ergaben 0,075 g Se.

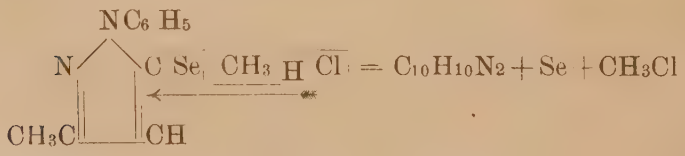
Berechnet für:	Gefunden:
C_{11} H_{12} N_2 Se:	
31,47 % Se	30,95 % Se.

Pseudoselenopyrin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther. Es ist im Gegensatz zu dem Pseudothiopyrin nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destillierbar und siedet unter 11 mm Druck bei 181° C.

Eine 10 % salzsaure Lösung gibt folgende charakteristische Reaktionen: Mit Platinchlorwasserstoffsäure eine rotgelbe Füllung; mit Goldchloridlösung einen gelben amorphen Niederschlag, welcher in heissem Alkohol löslich ist; mit Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, welcher nach einigem Stehen hellgrün wird; mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, welcher in Alkohol löslich ist. Eine alkoholische Lösung, mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, trübt sich nicht. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das Pseudoselenopyrin im Ein-

schmelzrohr bei 200° C. und 24stündiger Einwirkung findet eine vollständige Zersetzung desselben statt. Das Selen scheidet sich zum grössten Teil elementar ab, während ein kleiner Teil in Selenwasserstoff übergeführt wird, das sich durch seinen unangenehmen, knoblauchartigen Geruch bemerkbar macht. Ausserdem bildet sich Chlormethyl, welches beim Öffnen des Rohres mit grüngesäumter Flamme verbrennt. Beim Verdünnen des erhaltenen Produktes mit Wasser und beim Neutralisieren mit Kalilauge fiel ein Öl aus welches mit Äther aufgenommen wurde. Nachdem das anhaftende Wasser durch Chlorcalcium entfernt war, wurde der Äther zum Verdunsten gebracht und der Rückstand destilliert. Es zeigte sich, dass dieser Rückstand 1-Phenyl-3-methylpyrazol war, welches bei 253° C. rein überging und unter 0° fest wurde.

Es hatte den Schmelzpunkt 36°—36,5°. Die Spaltung durch die konzentrierte Salzsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



$= C_{10}H_{10}N_2 + Se + CH_3Cl$

Da der Druck bei der Zersetzung ein sehr grosser ist und infolge dessen mehrere Einschmelzrohre zertrümmert wurden, ist es ratsam, zuerst 12 Stunden auf 100—120° zu erhitzen, dann das bis dahin entstandene Chlormethyl heraus zu lassen und nun erst nach dem Zuschmelzen 24 Stunden auf 200° zu erhitzen.

Stickstoffbestimmung.

0,2025 g Substanz gaben bei 13° C. und 768 mm Barometerstand 30 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{10} H_{10} N_2	
17,72 % N	17,70 %.

Salze des Pseudoselenopyrins.

Es gelingt leichter, beim Pseudoselenopyrin Salze darzustellen, als beim Selenopyrin. Ein schwefelsaures Salz war nicht zu erhalten, auch nicht bei starkem Abkühlen und wochenlangem Stehen der konzentrierten Lösung. Dagegen können dargestellt werden: Das salzsaure Salz, das salpetersaure Salz, das Platindoppelsalz, das Quecksilberchloriddoppelsalz, sowie das Silberdoppelsalz, welche im Nachfolgenden beschrieben werden.

Das salzsaure Salz.

C_{11} H_{12} N_2 Se, HCl.

Das Pseudoselenopyrin wurde in Salzsäure aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther ausgewaschen. Sie sind in Alkohol sehr leicht löslich. Mit Wasser tritt eine Zersetzung ein unter Abscheidung des öligen Pseudoselenopyrins.

Chlorbestimmung.

0,125 g Substanz ergaben 0,063 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{11} H_{12} N_2 Se, HCl	
12,34 % Cl	12,40 % Cl.

Das Platindoppelsalz

$(C_{11}H_{12}N_2Se, HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Pseudoselenopyrins mit 10 % Platinchloridlösung, so fällt ein braungelber Niederschlag aus, welcher nach eintägigem Stehen krystallinisch wird. Der nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknete Niederschlag ergab sich als wasserfrei und in heissem Alkohol löslich. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt das Salz bei 147° C. sich zu zersetzen und sintert zusammen.

Platinbestimmung.

0,129 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0275 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{11}H_{12}N_2Se, HCl)_2PtCl_4$	
21,29 % Pt	21,31 % Pt.

Das salpetersaure Salz.

$C_{11}H_{12}N_2Se, HNO_3$.

Beim Hinzufügen von verdünnter Salpetersäure zu Pseudoselenopyrin bildet sich nach einigem Stehen das salpetersaure Salz. Dasselbe wird, aus Äther umkrystallisiert, in schönen, weissen Krystallen erhalten, die in der Luft durch Anziehung von Feuchtigkeit bald braun werden und nach einigen Wochen zu einer dunkelbraunen, öligen Flüssigkeit zerfliessen. Wasser ruft ebenfalls eine Zersetzung unter Abscheidung von öligem Pseudoselenopyrin hervor.

Stickstoffbestimmung.

0,2425 g Substanz gaben 29 ccm N bei 17° C. und 745,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11} H_{12} N_2 Se, HNO_3$	
13,37 % N	13,62 % N.

Das Quecksilberdoppelsalz.

$C_{11} H_{12} N_2 Se, Hg Cl_2$.

Die salzsaure Lösung des Pseudoselenopyrins wird so lange mit Quecksilberchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der weisse Niederschlag wird auf Tonplatten getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. So wird das Salz in feinen weissen Nadeln rein erhalten, welche bei 125° C. schmelzen.

Quecksilberbestimmung.

0,326 g Substanz ergaben 0,144 g Quecksilbersulfid.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11} H_{12} N_2 Se, Hg Cl_2$	
38,30 % Hg	38,06 % Hg.

Das Silberdoppelsalz.

$C_{11} H_{12} N_2 Se, Ag NO_3$.

Die alkoholische Lösung des Pseudoselenopyrins wird mit konzentrierter Silbernitratlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Doppelsalz feine, weisse Nädelchen, welche bei 175—176° C. schmelzen und kein Krystallwasser enthalten.

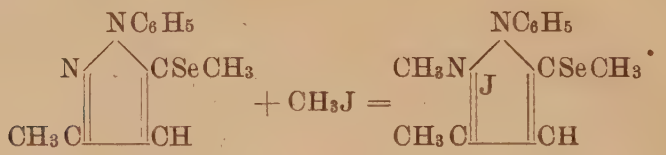
Silberbestimmung.

0,1020 g Substanz ergaben 0,0345 g Ag Cl.

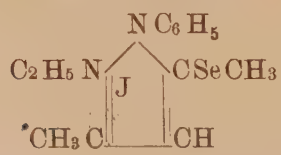
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{12}N_2Se, AgNO_3$	
25,65 % Ag	25,45 % Ag.

Jodalkylate des Pseudoselenopyrins.

Das Jodmethylat des Pseudoselenopyrins ist identisch mit dem des Selenopyrins. Es wird erhalten durch Anlagerung von Jodmethyl an Pseudoselenopyrin im Einschmelzrohr bei 110° C. Aus Wasser umkrystallisier erhält man schöne, hellgelbe Nadeln, welche bei 197° schmelzen. Die Anlagerung geht nach folgender Gleichung vor sich:



Das Jodäthylat.



Pseudoselenopyrin wird mit der berechneten Menge Jodäthyl im Einschmelzrohr bei 110° C 5 Stunden erwärmt. Der braungefärbte Rohrinhalt wird in etwas Alkohol gelöst und in wasserfreien Äther gegossen, in welchem der Körper pulverig weiss ausfällt. Derselbe wird, aus Alkohol umkrystallisiert, in weissen

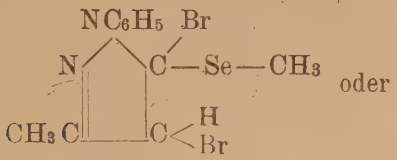
Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 185° C liegt.

Jodbestimmung:

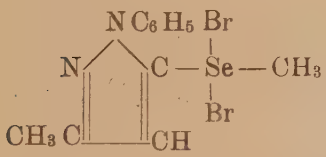
0,1405 g Substanz ergaben 0,0799 g Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{17}N_2SeJ$	
31,20 % J	30,73 % J.

Das Dibromid des Pseudoselenopyrins.



oder



Eine Lösung des Pseudoselenopyrins in Chloroform wird mit einem Überschuss von Brom versetzt. Unter Erwärmung tritt eine Anlagerung von Brom ein. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein amorpher, gelbbrauner Körper, welcher auf einen Tonteller abgestrichen und zur Entfernung des anhaftenden Chloroforms in einen Exsikkator mit Paraffin gebracht wird.

Eine Brombestimmung des rohen Körpers liess auf ein Dibromid schliessen, da der Bromgehalt 36,4 % betrug. Aus heissem Alkohol krystallisiert derselbe nach einiger Zeit in prachtvoll schimmernden, rotbraunen Nadeln welche bei 110° C schmelzen.

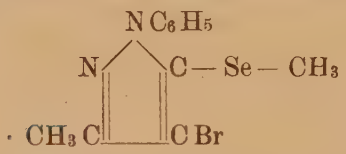
Das Dibromid ist in Alkohol und Chloroform löslich, in Wasser jedoch unlöslich.

Brombestimmung:

0,1525 g der reinen Substanz ergaben 0,140 g Ag Br

Berechnet für:	Gefunden:
C_{11} H_{12} N_2 Br_2	
38,90 % Br	39,01 % Br.

Monobromid des Pseudoselenopyrins.



Durch Kochen des ungereinigten Dibromids mit wässeriger Natronkarbonatlösung scheidet sich unter Entwickelung von Kohlensäure ein gelber, harziger Körper ab. Aus demselben werden durch Umkrystallisieren aus Alkohol prachtvolle goldgelbe Blättchen erhalten, welche bei 147° C schmelzen und in Wasser absolut unlöslich sind. Die Analyse ergab, dass ein Bromwasserstoffmolekül herausgetreten ist.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1455 g Substanz ergaben:

0,214 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{11} H_{11} N_2 Se Br	
40,0 % C	40,11 % C
3,33 % H	3,10 % H

Stickstoffbestimmung.

0,1269 g Substanz ergaben bei 768 mm Druck bei 20° C 9,6 ccm N.

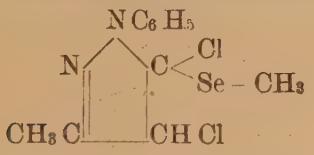
Berechnet:	Gefunden:
8,48 % N	8,74 % N

Brombestimmung:

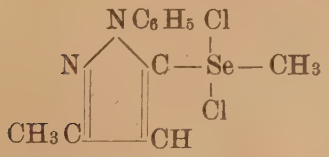
0,1765 g Substanz ergaben 0,1005 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
24,24 % Br.	24,19 % Br.

Dichlorid des Pseudoselenopyrins.



oder



In eine Lösung des Pseudoselenopyrins in Chloroform, welche sich in einem langen Glasrohr befindet, wird durch ein bis zum Boden reichendes Rohr im Sonnenlicht solange durch Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis ein gelbgrün gefärbter, mikrokrystallinischer Körper ausfällt. Derselbe wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Das Dichlorid löst sich beim Erwärmen in Eisessig, ist aber nicht

aus demselben umkrystallisierbar. Sehr schwer löst er sich in Alkohol, garnicht in Wasser.

Chlorbestimmung.

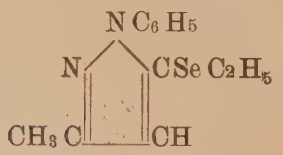
0,100 g des Dichlorids gaben 0,0875 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11} H_{12} N_2 Se Cl_2$	
22,05 % Cl.	21,64 % Cl.

Es wurde auf demselben Wege versucht, zu einem Monochlorid zu gelangen, wie zu dem Monobromid. Nach dem Kochen des Dichlorids mit Natriumcarbonatlösung wurde aber ein weisser, chlorfreier Körper erhalten, welcher nur in heissem Eisessig löslich war.

Durch die Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Pseudoselenopyrin in Chloroform konnte kein krystallisierbarer Körper erhalten werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine harzige Masse zurück, welche auch nach tagelangem Stehen in der Kälte nicht fest wurde.

Athylpseudoselenopyrin.



Das Jodäthylat des Selenopyrins wird im luftverdünnten Raum destilliert. Bei dieser Operation spaltet sich ein Gemisch von Jodmethyl und Jodäthyl ab, letzteres in sehr geringer Menge, wie aus der fraktionierten Destillation des erhaltenen Gemenges und durch die Analyse erkannt wurde.

Bei 182° C und 15 mm Druck geht ein gelb gefärbtes Öl über, welches ebenfalls den knoblauchartigen Geruch hat, in Wasser unlöslich ist, leicht löslich in Salzsäure, Eisessig, Alkohol und Chloroform.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1279 g Substanz gaben 0,2521 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{12} H_{14} N_2 Se	
54,33 % C	53,75 % C
5,28 % H	5,57 % H

Platinsalz des Äthylpseudoselenopyrins.

$(C_{12}$ H_{14} N_2 Se $HCl)_2$ Pt Cl_4

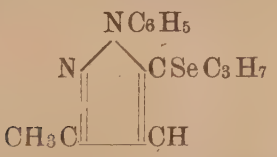
Die salzsaure Lösung wird so lange mit 10 % Platinchloridlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird auf Tonplatten getrocknet.

Platinbestimmung.

0,1057 g Substanz ergaben 0,0219 g Pt.

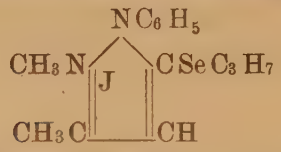
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{12}$ H_{14} N_2 Se, $HCl)_2$ Pt Cl_4	
20,72 % Pt.	20,71 % Pt.

Isopropylpseudoselenopyrin.



Um zu diesem Körper zu gelangen, musste zuerst das Jodisopropylat des Selenopyrins dargestellt werden.

Jodisopropylat des Selenopyrins.



Eine alkoholische Lösung des Selenopyrins wird mit der berechneten Menge Isopropyljodid versetzt, worauf der Körper nach einigen Tagen etwas gelb gefärbt auskrystallisiert. Aus Wasser umkrystallisiert, wird er vollkommen weiss.

Etwas schneller kommt man zu dem Körper, wenn man das Selenopyrin mit der berechneten Menge Isopropyljodid im Einschmelzrohr auf 110° C drei Stunden erwärmt, das Reaktionsprodukt in wenig Alkohol auflöst und die Lösung in wasserfreien Äther giesst. Hierbei scheidet sich der Körper schön weiss ab und wird aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°—164° C unter Zersetzung.

Jodbestimmung.

0,210 g Substanz ergaben 0,1155 g Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{14} H_{19} N_2 Se J	
30,16 % J	29,71 % J.

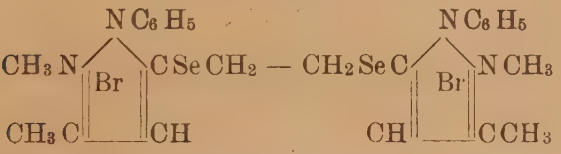
Bei der Destillation des Jodisopropylats des Selenopyrins spaltet sich ein Gemenge von Isopropyljodid und Jodmethyl ab. Ebenso spaltet sich dieses Gemisch im luftverdünnten Raum bei 12 mm Druck ab, und es geht ein öliger Körper über, bestehend aus Methyl- und Isopropylpseud selenopyrin.

Es ging dies aus dem Anlagerungsprodukt von Jodmethyl an den Körper hervor. Das Isopropyl-

pseudoselenopyrin musste hierbei das oben beschriebene Jodisopropylat ergeben, das Pseudoselenopyrin das Jodmethylat des Selenopyrins, die sich beide durch den Schmelzpunkt unterscheiden. Dieser lag so, dass bei 164° C schon ein Aufblähen durch die Zersetzung des Jodisopropylats hervorgerufen wurde, während alles bei 197° C, dem Schmelzpunkt des Jodmethylats, geschmolzen war.

Äthylenbromiddiselenopyrin.

Brommethylat des Bis-1-Phenyl-3-methyl-5-selenoäthylenpyrazols.



Selenopyrin wird mit einem Überschuss von Äthylenbromid im Einschmelzrohr auf 110° C drei Stunden lang erwärmt, wobei sich zwei Selenopyrinmoleküle mit einem Molekül Äthylenbromid zusammenlagern. Der mehrfach aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildet kleine, weisse, glänzende Krystalle, welche unter Zersetzung bei 187° – 188° C schmelzen. Dieselben sind in Alkohol und Wasser löslich. Die Analyse ergab die Reinheit der Substanz.

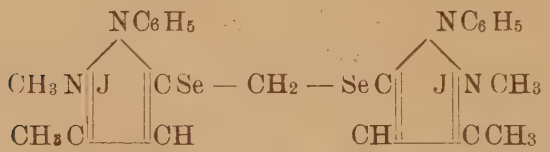
Brombestimmung.

0,2066 g angewandte Substanz ergaben 0,114 g Ag Br

Berechnet für:	Gefunden:
C_{24} H_{28} N_4 Se_2 Br_2	
23,18 % Br	23,48 % Br.

Methylenjodiddiselenopyrin.

Jodmethylat des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-selenomethylenpyrazols.



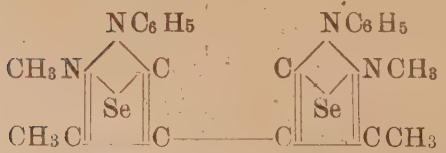
Bei der Einwirkung von Methylenjodid im Überschuss auf Selenopyrin durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 110° C lagern sich zwei Selenopyrinmoleküle mit einem Molekül Methylenjodid zusammen. Der Inhalt des Einschmelzrohres wird mit heissem Wasser ausgekocht, worauf beim Erkalten der Körper aus der Lösung auskrystallisiert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol massig leicht löslich Der Schmelzpunkt liegt bei 205 ° C unter Zersetzung.

Jodbestimmung.

0,1585 g Substanz ergaben: 0,099 g Ag J.

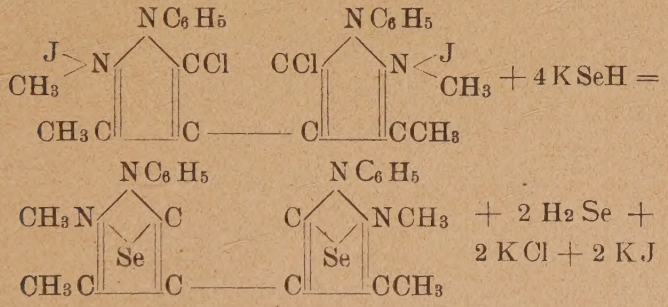
Berechnet für:	Gefunden:
C_{23} H_{26} N_4 Se_2 J_2	
32,98 % J	33,43 % J.

Bisselenopyrin.



Als Ausgangsprodukt zu diesem Körper wird das von O. Rademacher dargestellte Bis-1Phenyl-3methyl-5chlorpyrazol angewandt. Dieses wird durch Anlagern

von Jodmethyl im Einschmelzrohr in das Jodmethylat übergeführt. Zur weiteren Verarbeitung gelangt der bei der Darstellung des Selenopyrins angegebene Apparat zur Anwendung, indem die berechnete Menge Kalilauge im Wasserstoffstrom durch Selenwasserstoff in Kaliumselenhydrat übergeführt und zu dieser Lösung die heisse wässerige Lösung des Jodmethylats des Bis-1-Phenyl-3methyl-5chlorpyrazols hinzugefügt wird, wobei folgende Umsetzung stattfindet:



Nach kurzer Zeit scheidet sich das Bisselenopyrin in feinen Nadeln sehr voluminös aus. Nach möglichster Vertreibung des bei der Reaktion entstehenden Selenwasserstoffs wird der durch etwas ausgeschiedenes Selen schwarz gefärbte Körper abgesaugt, in einem Gemisch von heissem Alkohol und Chloroform gelöst und nach dem Filtrieren zur Krystallisation gebracht. Der Körper scheidet sich in Gestalt feiner hellgelber Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 270°—271° C liegt. Er ist leicht in Eisessig und Chloroform löslich.

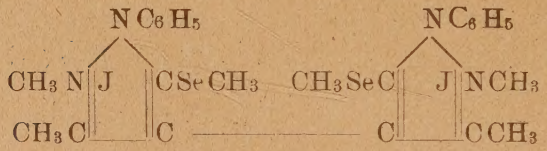
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1160 g Substanz ergaben:

0,2255 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{22} H_{22} N_4 Se_2	
52,80 % C	53,01 % C
4,40 %	4,80 % H.

Jodmethylat des Bisselenopyrins.



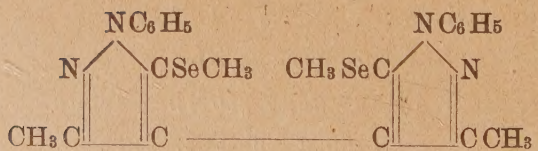
Bei der Einwirkung der berechneten Menge Jodmethyl auf Bisselenopyrin im Einschmelzrohr bei 100° C im Wasserbade 3—4 Stunden, bildet sich das Jodmethylat des Bisselenopyrins. Der Inhalt des Rohres wird in Alkohol warm gelöst und zur Krystallisation gebracht. Der Körper scheidet sich in feinen, gelben Nadeln aus, welche in Alkohol und heissem Wasser öslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 249 ° C.

Jodbestimmung.

0,1206 g Substanz ergaben: 0,0725 g Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
C_{24} H_{28} N_4 Se_2 J_2	
32,39 % J	32,42 % J.

Pseudobisselenopyrin.



Das Jodmethylat des Bisselenopyrins wird in einen Kolben gebracht und im luftverdünnten Raum so lange

erhitzt, bis alles Jodmethyl übergetrieben ist, was man am besten daran erkennt, dass der Druck im Manometer konstant bleibt. Es findet eine Umlagerung statt in der Weise, dass sich das in 2-Stellung befindliche Methyl mit Jod als Jodmethyl abspaltet. Der in dem Kolben befindliche schwarz gefärbte Inhalt wird in heissem Alkohol gelöst und längere Zeit am Rückflusskühler mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der noch braun gefärbte Rückstand auf Tonplatten abgestrichen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man rein weisse Krystalle. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 115° C. Er löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,174 g Substanz ergaben:

0,340 g CO_2 und 0,072 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_4Se_2$	
52,80 % C	53,29 % C
4,40 % H	4,59 % H.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden.